

10/540924

JC20 Rec'd PCT 10 29 JUN 2005

DOCKET NO.: 273353US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Junichi DOI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/01036

INTERNATIONAL FILING DATE: February 3, 2004

FOR: METHOD OF PRODUCING METHACRYLIC ACID ESTER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

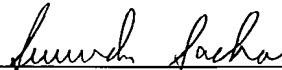
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-030671	07 February 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/01036. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

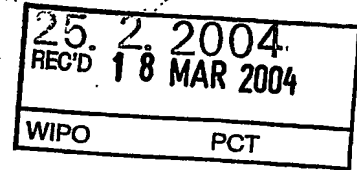
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

PCT/JP 2004/001036

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-030671  
[ST. 10/C]: [JP 2003-030671]

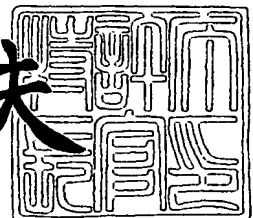
出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3007767

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021804

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 69/54

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 土居 純一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 佐藤 義彦

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 谷口 芳行

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社  
中央技術研究所内

【氏名】 徳田 正徳

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクリル酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

アルコールまたはフェノール類の転化率が 10～90% の範囲における前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が 63～68℃ であり、中間段の温度が 68～90℃ であり、最下段の温度が 90～100℃ であるように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が 63～68℃、中間段の温度が 68～90℃、最下段の温度が 90～100℃ に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、

アルコールまたはフェノール類の転化率が 10～90% の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 3】 アルコールまたはフェノール類の転化率が 97% を超えた後、前記蒸留塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が 95℃ 以上、中間段の温度および最下段の温度が 99℃ 以上となるように還流比を制御し、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に

系外に除去して反応を終了させる請求項 1 または 2 に記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタクリル酸エステル（フェノールエステルも含む）の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

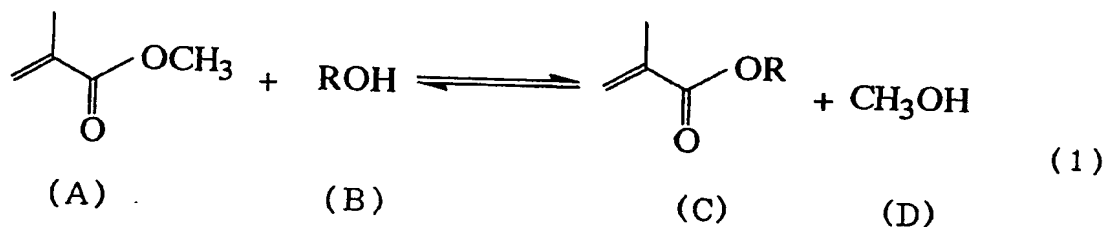
従来、メタクリル酸エステルは、工業的には、酸触媒の存在下でメタクリル酸とアルコールまたはフェノール類とからエステル化反応により、あるいは、エステル交換触媒の存在下でメタクリル酸エステルとアルコールまたはフェノール類とからエステル交換反応により製造されている。近年は、原料、生成物ともにエステルとアルコールまたはフェノール類であり、蒸留精製によって生成物を分離することが比較的容易で、廃水が発生しない等の点から、エステル交換反応によりメタクリル酸エステルを製造する方法が多く用いられている。

【0003】

エステル交換反応としては、下記一般式（1）に示すようなメタクリル酸メチルを使用する反応が多用されている。

【0004】

【化1】



【0005】

（式（1）中、R は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、または、アラルキル基を示す。）

しかしながら、上記一般式(1)に示すエステル交換反応は平衡反応であり、ある一定の転化率以上には反応が進行しない。転化率が低ければ、反応後に、原料メタクリル酸メチル(A)、原料アルコール(B)、目的生成物であるメタクリル酸エステル(C)、副生メタノール(D)のすべての成分を分離しなければならず、操作が煩雑になる。

#### 【0006】

そのため、平衡を生成物側に移動させ、転化率をさらに上げるために、副生するメタノール(D)を共沸溶剤とともに系外に除去することが行われている。例えば、原料メタクリル酸メチル(A)が副生メタノール(D)と共沸混合物を作るため、原料メタクリル酸メチル(A)の仕込みモル数を原料アルコール(B)の仕込みモル数よりも過剰とし、副生メタノール(D)をメタクリル酸メチル(A)との共沸混合物として系外に除去することが行われている。

#### 【0007】

しかしながら、反応速度、すなわち、副生するメタノール(D)の生成速度が十分には速くない場合、副生メタノール(D)を除去するためには大過剰のメタクリル酸メチル(A)が必要となり、生産性が悪くなる傾向がある。

#### 【0008】

そのため、副生メタノール(D)の濃度を高めた共沸混合物を形成し、これを系外に除去するために、蒸留塔を使用し、還流比を制御しながら一部を留出させ、残りを還流させる方法が採られている。この方法において、より生産性よくメタクリル酸エステルを製造することが望まれている。

#### 【0009】

例えば、特許文献1～3には、蒸留塔を備えた反応器を用いてメタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行って目的のメタクリル酸エステルを製造する方法において、蒸留塔の塔頂温度だけを管理してメタクリル酸メチルとメタノールとの共沸混合物を抜き出しながらエステル交換反応を行うことが記載されている。

#### 【0010】

#### 【特許文献1】

特開昭 55-87747 号公報

【特許文献 2】

特開昭 63-115850 号公報

【特許文献 3】

特開平 3-118352 号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、メタクリル酸エステルを製造する方法において、還流比を制御することにより、生産性よくメタクリル酸エステルを製造する方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明により達成できる。

【0013】

(i) 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

アルコールまたはフェノール類の転化率が 10～90% の範囲における前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が 63～68℃ であり、中間段の温度が 68～90℃ であり、最下段の温度が 90～100℃ であるように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

【0014】

(ii) 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として蒸留塔を経由させて系外に除去しながら



ら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、該アルコールまたはフェノール類のメタクリル酸エステルを製造する方法であって、

前記蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃、中間段の温度が68～90℃、最下段の温度が90～100℃に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御しながら反応を行うことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

#### 【0015】

(iii) アルコールまたはフェノール類の転化率が97%を超えた後、前記蒸留塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が95℃以上、中間段の温度および最下段の温度が99℃以上となるように還流比を制御し、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に系外に除去して反応を終了させる前記(i)または(ii)のメタクリル酸エステルの製造方法。

#### 【0016】

ここで「還流比」とは、反応装置の反応器内から気化した蒸気が蒸留塔を經由してコンデンサーで凝縮した後、凝縮液の一部を留出させ、残りを還流させるが、その凝縮液の留出量に対する還流量の比のことを言う。

#### 【0017】

また、反応を減圧下または加圧下で行う場合に蒸留塔内の温度を常圧における温度に換算することは、通常、当業者が行う方法、例えば、畑一夫、渡辺健一著、「新版 基礎有機化学実験」, 第3版, 丸善株式会社, 昭和59年1月20日, p. 109-110に記載の方法で行うことができる。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、蒸留塔内の温度が上記範囲内になるように還流比を制御す

ることによって、目的生成物であるメタクリル酸エステルを生産性よく製造することを可能にしている。

#### 【0019】

還流比を上げすぎると、副生するメタノールを系外に除去する効率が悪くなり、蒸留塔全体のメタノール濃度が必要以上に上昇してしまい、場合によっては反応器内のメタノール濃度の上昇をも招く。その結果、平衡反応を生成物側に進めることが困難になる。一方、還流比を下げすぎると、系外に除去する共沸混合物中のメタノール濃度が低下し、必要以上のメタクリル酸メチルが系外に除去される。その結果、メタクリル酸メチルの仕込み量が少なすぎる場合は、所望の転化率が得られるまでにメタクリル酸メチルがすべて留出してしまい、それ以上反応が進まなくなる。副生するメタノールの生成速度は原料のモル比、使用する触媒など、種々の要因によって異なるが、本発明によれば、副生するメタノールを効率よく、しかも、メタクリル酸メチルとの共沸混合物中のメタノール濃度を十分に高めた状態で系外に除去することができる。

#### 【0020】

以下、本発明を詳しく説明する。

#### 【0021】

原料アルコールまたはフェノール類は、目的とするメタクリル酸エステルに応じて適宜決めればよい。原料アルコールまたはフェノール類としては、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*t*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、グリセロールなどの脂肪族飽和アルコール；アリルアルコール、1, 1-ジメチルアリルアルコール、プレノール、イソプレノールな

どの脂肪族不飽和アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ノルボルナン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2-メタノール、1-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノールなどの脂肪族環状アルコール；グリシドール、イソプロピリデングリセロール、グリセリンカーボネートなどの官能基含有アルコール；フェノール、2-フェニルフェノールなどのフェノール類；ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニルエチルアルコールなどのアリール基含有アルコール等が挙げられる。

#### 【0022】

原料メタクリル酸メチルと原料アルコールまたはフェノール類との仕込み混合比率は、用いる原料や触媒などに応じて適宜決めればよい。メタクリル酸メチルの使用量は、通常、アルコールまたはフェノール類1モルに対して1.2モル以上が好ましく、また、アルコールまたはフェノール類1モルに対して20モル以下が好ましい。なお、原料が多価アルコールの場合、メタクリル酸メチルの使用量は、上記の値に多価アルコールの価数を乗じた量とすることが好ましい。

#### 【0023】

本発明においては、通常、触媒の存在下、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とを反応させる。

#### 【0024】

本発明において用いる触媒は特に限定されず、エステル交換反応活性を有する触媒であればいずれも用いることができる。触媒としては、例えば、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラステアシルチタネートなどのチタン化合物；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジメチルスズジメトキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジメタクリレート、テトラブチル-ジアセトキシジスタノキサン、テトラブチル-ジメタクリロイルオキシジスタノキサン、テトラブチル-ジアクリロイルオキシジスタノキサン、テトラオクチル-ジメタクリロイルオキシジスタノキサン、テトラオクチル-ジアクリロイルオキシジスタノキサンなどのスズ化合物；炭酸カリウム、炭酸ナトリ

ウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩；塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化リチウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；アルミニウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシドなどの金属アルコキシド等が挙げられる。触媒は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

触媒の使用量は、用いる原料や触媒などに応じて適宜決めればよいが、通常、アルコールまたはフェノール類1モルに対して0.0001モル以上が好ましく、また、アルコールまたはフェノール類1モルに対して0.2モル以下が好ましい。

#### 【0026】

本発明では、メタクリル酸エステルの重合を防止する目的で、反応器内に重合防止剤を添加してエステル交換反応を行うことが好ましい。また、蒸留塔内にもメタクリル酸メチルが存在するので、反応器内と同様、重合防止の目的で、蒸留塔内全体に重合防止剤を供給することが好ましい。具体的には、重合防止剤をメタクリル酸メチルに溶解させ、その溶液を蒸留塔最上段より供給すればよい。

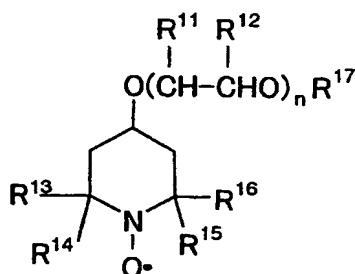
#### 【0027】

本発明において用いる重合防止剤は特に限定されず、メタクリル酸エステルに対して重合防止効果を有するものであればいずれも用いることができる。重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール等のフェノール系化合物；フェノチアジン、N-フェニル-N'-イソプロピルパラフェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチルパラフェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)パラフェニレンジアミン等のアミン系化合物；4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、あるいは、下記一般式(2)で示されるN-オキシル系化合物などの

N-オキシ化合物等が挙げられる。重合防止剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0028】

【化2】



(2)

【0029】

(式(2)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はともに水素原子を表すか、または、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の一方が水素原子を表し、他方がメチル基を表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>はそれぞれ直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。R<sup>17</sup>は水素原子または(メタ)アクリロイル基を表す。nは1～18の整数である。)

また、本発明では、メタクリル酸エステルの重合を防止する目的で、反応液中へのエアバブリング等によって、反応器内および蒸留塔内に酸素含有ガスを供給してもよい。

【0030】

本発明においては、蒸留塔を備えた反応装置の反応器内に、メタクリル酸メチル、アルコールまたはフェノール類、触媒および重合防止剤を仕込み、反応温度にまで加熱し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながらエステル交換反応を行う。このとき、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物(メタノール/メタクリル酸メチル共沸混合物)の系外への除去は、反応器内から気化した蒸気が蒸留塔を経由してコンデンサーで凝縮した後、凝縮液の一部を留出させることにより行う。

【0031】

本発明において用いる蒸留塔としては特に限定されず、例えば、ヘリパック、マクマホン、カスケードミニリング等の充填物を充填した充填塔、オルダーショ

ウ、リフトトレイなどのトレイタイプの塔が挙げられる。

#### 【0032】

蒸留塔の理論段数は、分離能力の点から、5段以上が好ましく、10段以上がより好ましい。また、蒸留塔の理論段数は、差圧を低く抑える点から、50段以下が好ましく、30段以下がより好ましい。

#### 【0033】

エステル交換反応は、常圧、減圧または微加圧下で行う。具体的には、6600～202000Paが好ましい。

#### 【0034】

反応温度（反応器内の温度）は適宜決めればよいが、常圧で反応を行う場合は通常100～150℃が好ましい。

#### 【0035】

本発明においては、反応で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとともに共沸除去するため、前述の通り、メタクリル酸メチルはアルコールまたはフェノール類に対して過剰量仕込む。反応器内に原料を仕込んだ後、反応温度にまで加熱して還流状態にするが、メタクリル酸メチルを過剰に仕込んでいるため、反応初期は、蒸留塔内は主にメタクリル酸メチルが分布している。エステル交換反応が進行し、メタクリル酸エステルとともに、メタノールが生成すると、副生メタノールはメタクリル酸メチルとともに共沸し、蒸留塔に上がっていく。常圧におけるメタノール／メタクリル酸メチルの共沸温度は64℃、共沸組成はメタノール：メタクリル酸メチル＝91：9（質量比）である。蒸留塔最上段の組成をメタノール／メタクリル酸メチル共沸組成にし、これを系外に除去すれば、メタクリル酸メチルの留出量を低く抑えることができる。また、蒸留塔最上段のみの温度管理では共沸組成から外れることが懸念される。そのため、より安定に運転する点から、蒸留塔中間段および最下段の温度も調節することが好ましい。

#### 【0036】

本発明では、アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔最上段（充填塔の場合は理論段）の温度は、常圧における温度に換算した場合、63～68℃

の範囲にする。蒸留塔最上段の温度は、常圧における温度に換算した場合、63～65℃が好ましい。この温度は、常圧におけるメタノールとメタクリル酸メチルの共沸温度に近い温度である。蒸留塔最上段の温度を上記範囲にすることにより、メタノール濃度の高い共沸混合物が系外に抜き出されることになるので、メタクリル酸メチルの留出量を低く抑えることができる。その結果、原料メタクリル酸メチルの仕込み量（原料アルコールまたはフェノール類に対する混合比率）を下げるため、生産性を向上させることができる。

#### 【0037】

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔中間段の温度は、常圧における温度に換算した場合、68～90℃の範囲にする。蒸留塔中間段の温度は、常圧における温度に換算した場合、70℃以上が好ましく、また、80℃以下が好ましい。蒸留塔中間段の温度が低すぎると、蒸留塔最下段までメタノールが到達し、反応器内にメタノールが戻ってしまい、反応器内のメタノール濃度が上昇してエステル交換反応の進行が抑制されることがある。また、蒸留塔中間段の温度が高すぎると、蒸留塔最上段が共沸組成から外れやすくなり、メタクリル酸メチルの留出量が増大する懸念がある。

#### 【0038】

なお、蒸留塔中間段とは、最上段（充填塔の場合は理論段）から数えて全段数の半数（小数点以下切上げ）の位置にある棚段（充填塔の場合は理論段）を言う。

#### 【0039】

アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%、好ましくは5～95%、特に好ましくは4～97%の範囲における蒸留塔最下段（充填塔の場合は理論段）の温度は、常圧における温度に換算した場合、90～100℃の範囲にする。蒸留塔最下段の温度は、常圧における温度に換算した場合、99～100℃が好ましい。蒸留塔最下段の温度を上記範囲にすることにより、含まれるメタノール量が少なくなり、反応器内にメタノールが戻るのを防止することができる。

#### 【0040】

還流比を制御して蒸留塔内の温度を上記の範囲に維持しつつ、メタノール／メタクリル酸メチルの共沸混合物を系外に除去しながらエステル交換反応を行うことにより、特にアルコールまたはフェノール類の転化率 4～97% の範囲においては、メタクリル酸メチルのロス を最小限に抑え、効率的に、安定に運転することが可能である。

#### 【0041】

また、本発明においては、メタクリル酸メチルのロスを抑える点から、上記の温度範囲に到達するまでは全還流状態とし、到達後にメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の系外への除去を開始することが好ましい。

#### 【0042】

一方、原料アルコールや触媒の種類、量などによって異なるが、アルコールまたはフェノール類の転化率が 97% を超えると、メタノールの生成速度が遅くなり、反応器内からメタノールが蒸留塔に上がっていかなくなる。そのため、蒸留塔最下段より温度が上昇し始める。

#### 【0043】

本発明においては、アルコールまたはフェノール類の転化率が 97% を超えた後、反応を終了させるにあたっては、蒸留塔内の温度を、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が 95℃ 以上、中間段の温度および最下段の温度が 99℃ 以上となるように還流比を制御しながら、副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として完全に系外に除去することが好ましい。蒸留塔内に存在するメタノールを完全に系外に除去する方法としては、例えば、還流比を徐々に下げていって留出させる割合を増やしていく方法、あるいは、還流比を 0、すなわち全留出させることによって蒸留塔上段からコンデンサー、還流ラインを循環している凝縮液をすべて系外に除去する方法が挙げられる。

#### 【0044】

上記のような方法で系内、例えば蒸留塔内や還流ライン内に残存しているメタノールを完全に除去することにより、反応終了後に残存メタノールが蒸留塔から反応器内に戻り、それによって平衡反応が原料側に戻って転化率が下がるのを防止することができる。



【0045】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】

実施例および比較例において、分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0047】

収率および転化率は次のようにして算出した。

【0048】

$$\text{収率 (\%)} = A / B \times 100$$

$$\text{転化率 (\%)} = (B - C) / B \times 100$$

ここで、Aは得られた目的生成物のモル数、Bはアルコールまたはフェノール類の仕込みモル数、Cは未反応のアルコールまたはフェノール類のモル数を表す。

【0049】

また、メタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の組成および反応液の組成は、次のようにして算出した。

【0050】

$$\text{対象化合物の含量 (\%)} = D / E \times 100$$

ここで、Dは対象化合物の質量、Eは全化合物の合計質量を示す。

【0051】

## &lt;実施例1&gt;

反応装置として、20段オルダーショウ蒸留塔を備えた3Lの4つ口フラスコ（反応器）を使用した。この装置は、加熱によって蒸留塔に上がった蒸気がコンデンサーで冷却されて還流ラインにより蒸留塔最上段に戻るようになっている。

【0052】

まず、反応器にメタクリル酸メチル1051.3g（10.5mol）、ラウリルアルコール652.2g（3.5mol）、4-アセチルアミノ-2,2,

6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.04 g を仕込み、加熱し、全還流下、1時間かけて系内の脱水を行った。その後、反応器を冷却し、テトラメチルチタネート（純度 70%）0.86 g（0.0035 mol）を仕込んで再度加熱を開始した。蒸留塔の最上段からは 4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシドをメタクリル酸メチルに溶解させて 1000 ppm の濃度とした溶液を連続的に 2 ml/h r で供給し、反応液中には空気を 20 ml/min で導入しながら、反応器内温度を 111~129℃に維持して常圧にてエステル交換反応を行った。反応中、経時的に反応器内の反応液をサンプリングしてガスクロマトグラフィーで分析し、転化率を測定した。

#### 【0053】

反応開始当初は全還流とし、蒸留塔最上段の温度が 64℃、中間段の温度が 71℃、最下段の温度が 100℃に到達した時点（このときの転化率は 4%）からメタノール/メタクリル酸メチルの共沸混合物の系外への抜き出しを開始した。その後は、転化率が 97%に達するまで、蒸留塔最上段の温度を 64~65℃、中間段の温度を 70~80℃、最下段の温度を 99~100℃に維持するため還流比を 5~50 の範囲に制御して反応を行った。

#### 【0054】

反応開始から 3 時間後、転化率は 97% となり、蒸留塔中間段の温度が 88℃まで上昇した。その後、還流比を 0.1 まで徐々に下げていき、蒸留塔最上段および中間段の温度を 99℃まで上昇させた。

#### 【0055】

次いで、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を 0 とし、蒸留塔最上段の温度が 97℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は 4 時間であった。なお、この間、蒸留塔最上段の温度は 95℃以上、中間段の温度および最下段の温度は 99℃以上に維持した。

#### 【0056】

抜き出したメタノール/メタクリル酸メチル共沸混合物の量は 215.2 g で

あり、メタノールの含有量は 52.2% (112.3 g)、メタクリル酸メチルの含有量は 47.5% (102.2 g) であった。

#### 【0057】

得られた反応器内の反応液 1485.8 g をガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル 40.1%、ラウリルアルコール 0.13%、ラウリルメタクリレート 59.0% であり、収率は 98.4% であった。

#### 【0058】

##### <実施例 2>

反応装置は実施例 1 と同様のものを使用した。

#### 【0059】

まず、反応器に、メタクリル酸メチル 750.9 g (7.5 mol)、ステアリルアルコール 676.3 g (2.5 mol)、4-アセチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.042 g を仕込み、加熱し、全還流下、1 時間かけて系内の脱水を行った。その後、反応器を冷却し、テトラメチルチタネート (純度 70%) 1.23 g (0.005 mol) を仕込んで再度加熱を開始した。そして、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行った。

#### 【0060】

反応開始当初は全還流とし、蒸留塔最上段の温度が 64.5℃、中間段の温度が 74℃、最下段の温度が 98.8℃ に到達した時点 (このときの転化率は 4%) からメタノール/メタクリル酸メチルの共沸混合物の系外への抜き出しを開始した。その後は、転化率が 97% に達するまで、蒸留塔最上段の温度を 64~65℃、中間段の温度を 70~80℃、最下段の温度を 99~100℃ に維持するため還流比を 5~50 の範囲に制御して反応を行った。

#### 【0061】

反応開始から 4 時間後、転化率は 98% となり、蒸留塔中間段の温度が 93℃ まで上昇した。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を 0 とし、蒸留塔最上段の温度が 98℃ 以上を安定に維持するまで

還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は4.5時間であった。なお、この間、蒸留塔最上段の温度は95℃以上、中間段の温度および最下段の温度は99℃以上に維持した。

#### 【0062】

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は124.5gであり、メタノールの含有量は62.8% (78.2g)、メタクリル酸メチルの含有量は37.2% (46.3g)であった。

#### 【0063】

得られた反応器内の反応液1297.7gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル35.0%、ステアリルアルコール0%、ステアリルメタクリレート64.8%であり、収率は99.3%であった。

#### 【0064】

##### <比較例1>

蒸留塔の最下段および中間段の温度を管理せず、蒸留塔最上段の温度のみを63～68℃に維持するように還流比を2～10の範囲で制御した以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔中間段の温度が70～100℃となり、蒸留塔内のメタノール濃度が低下し、メタクリル酸メチルの濃度が相対的に上昇したため、塔頂のメタノール／メタクリル酸メチル組成が、本来の共沸組成(91:9)から外れ、塔頂温度が何度も68℃となって安定した運転ができなかった。

#### 【0065】

反応開始から4.5時間後、転化率は97%となり、蒸留塔中間段の温度で94℃であった。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が98℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は5時間であった。

#### 【0066】

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は316.8gで

あり、メタノールの含有量は35.1% (111.2 g)、メタクリル酸メチルの含有量は64.7% (205.0 g)であった。比較例1は、実施例1と比べてメタクリル酸メチルのロスが多かった。

#### 【0067】

得られた反応器内の反応液1380.8 gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル36.2%、ラウリルアルコール0.2%、ラウリルメタクリレート62.9%であり、収率は97.5%であった。

#### 【0068】

##### <比較例2>

還流比の制御範囲を10~100とした以外は比較例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔最上段の温度は63~65℃を維持したが、中間段の温度が63~68℃となり、メタノールの除去速度が低下した。

#### 【0069】

反応開始から6時間後、蒸留塔中間段の温度が93℃まで上昇した。その後、蒸留塔最上段からコンデンサーを経由して還流ラインより再び蒸留塔最上段へ還流する液に含まれるメタノールを完全に系外に除去するために還流比を0とし、蒸留塔最上段の温度が98℃以上を安定に維持するまで還流ラインの液をすべて留出させ、反応を終了した。反応時間は6.5時間であった。

#### 【0070】

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は212.4 gであり、メタノールの含有量は52.5% (111.5 g)、メタクリル酸メチルの含有量は46.5% (98.8 g)であった。

#### 【0071】

得られた反応器内の反応液1483.4 gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル40.4%、ラウリルアルコール0.13%、ラウリルメタクリレート59.1%であり、収率は98.5%であった。

#### 【0072】

比較例2では、メタクリル酸メチルのロス、ラウリルメタクリレートの収率は実施例1と同等であったが、実施例1と比べて反応時間が大幅に長くなり、生産

性に劣っていた。

### 【0073】

#### <実施例3>

反応時には還流比を5～50で制御し、転化率が97%に達した時点の還流比50を維持しながら、全留出させることなく反応を終了した以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応を行った。その結果、蒸留塔最上段の温度は91℃以上には上がらず、そのまま反応器への加熱を停止して反応を終了させた。反応時間は4時間であった。

### 【0074】

抜き出したメタノール／メタクリル酸メチル共沸混合物の量は157.7gであり、メタノールの含有量は67.0% (105.7g)、メタクリル酸メチルの含有量は32.8% (51.7g) であった。

### 【0075】

得られた反応器内の反応液1529.6gをガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクリル酸メチル41.7%、ラウリルアルコール1.4%、ラウリルメタクリレート55.9%であり、収率は96%であった。ラウリルアルコールが仕込み量に対して3.2%残存する結果となった。

### 【0076】

実施例3は、メタクリル酸メチルのロスは少なかったが、実施例1と比べて収率が若干低く、ラウリルアルコールが3.2%残存した。これは、メタノールを完全に系外に除去できなかったためと思われる。

### 【0077】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、蒸留塔の温度管理、還流比の制御によって、生産性よくメタクリル酸エステルを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蒸留塔を備えた反応装置を使用し、還流条件下で副生するメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸混合物として系外に除去しながら、メタクリル酸メチルとアルコールまたはフェノール類とのエステル交換反応を行い、メタクリル酸エステルを製造する方法において、還流比を制御することにより、生産性よくメタクリル酸エステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 蒸留塔内の温度が、常圧における温度に換算した場合、最上段の温度が63～68℃、中間段の温度が68～90℃、最下段の温度が90～100℃に到達した後に、メタノールとメタクリル酸メチルとの共沸混合物の系外への除去を開始し、アルコールまたはフェノール類の転化率が10～90%の範囲において、前記蒸留塔内の温度を維持するように還流比を制御しながら反応を行う。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社